

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2003-327851**(43)Date of publication of application : **19.11.2003**

(51)Int.Cl.

**C08L101/00
C08K 5/00
C08K 7/00
C08L 67/00
C08L 77/00
C08L101/16**(21)Application number : **2002-141948**(71)Applicant : **NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY**(22)Date of filing : **16.05.2002**(72)Inventor : **IMAI YUSUKE
TATEYAMA HIROSHI
INUKAI YOSHINARI****(54) METHOD FOR PRODUCING LAYER INORGANIC CRYSTAL SUBSTANCE- POLYMER COMPOSITE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a layer inorganic crystal substance- polymer composite with which application can uniformly be made irrespective of the kind of the polymer and the layer inorganic crystal substance-polymer composite comprising a layer inorganic crystal substance uniformly dispersed therein can be produced by simple operation without requiring a special addition treatment.

SOLUTION: The method for producing the layer inorganic crystal substance- polymer composite is carried out as follows. A swellable layer inorganic crystal substance is swelled or disaggregated in water and then freeze-dried while maintaining the disaggregated structure thereof. The resultant freeze-dried crystal substance is subsequently impregnated with a molten polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-327851
(P2003-327851A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 101/00	Z B P	C 0 8 L 101/00	Z B P 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 2 0 0
7/00		7/00	
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	
77/00		77/00	
審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-141948(P2002-141948)

(22) 出願日 平成14年 5 月 16 日 (2002. 5. 16)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関 1-3-1

(72) 発明者 今井 祐介

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地 1 独
立行政法人産業技術総合研究所九州センタ
ー内

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリマーの種類に関係なく、一様に適用することができ、しかも特殊な付加処理を必要とせずに簡単な操作で均一に層状無機結晶体が分散している層状無機結晶体-ポリマー複合体を製造しうる方法を提供する。

【解決手段】 膨潤性層状無機結晶体を水中で膨潤、離解させ、その離解した構造を保持したまま凍結乾燥し、次いで溶融したポリマーを含浸させて層状無機結晶体-ポリマー複合体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨潤性層状無機結晶体を水中で膨潤、離解させ、その離解した構造を保持したまま凍結乾燥し、次いで溶解したポリマーを含浸させることを特徴とする層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法。

【請求項2】 表面修飾剤の存在下で膨潤離解させる請求項1記載の層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法。

【請求項3】 膨潤性層状無機結晶体が、層状ケイ酸塩、層状マンガン酸化物、層状グラファイト酸化物、層状チタン酸化物又はハイドロタルサイトである請求項1又は2記載の層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法。

【請求項4】 層状ケイ酸塩が合成フッ素雲母である請求項3記載の層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法。

【請求項5】 表面修飾剤が有機イオン生成物質である請求項1ないし4のいずれかに記載の層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法。

【請求項6】 有機イオン生成物質が第四級アンモニウムイオン又は第四級ホスホニウムイオンを生成する物質である請求項5記載の層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法。

【請求項7】 表面修飾剤が多核無機イオン生成物質である請求項1ないし4のいずれかに記載の層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法。

【請求項8】 多核無機イオン生成物質が多核水酸化アルミニウムイオン $[Al_3(OH)_4]^{7+}$ 、多核水酸化ジルコニウムイオン $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ 又は三核酢酸鉄イオン $[Fe_3O(OCOC H_3)_6]^+$ を生成する物質である請求項7記載の層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法。

【請求項9】 ポリマーがポリアミド、ポリエステル又は生分解性ポリマーである請求項1ないし8のいずれかに記載の層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔体構造を形成した層状無機結晶体に、各種ポリマーを溶浸して、ポリマー中に層状無機結晶体が均一に分散された層状無機結晶体-ポリマー複合体を製造するための新規な方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】層状無機結晶体、特に膨潤性粘土鉱物の層間に第四アンモニウム化合物をピラーとしてインターカレートし、これにモノマーを含浸させたのち重合させることにより粘土鉱物-ポリアミド複合体を製造することは、かなり以前から知られており（特公昭58-35211号公報、特公昭58-35542号公報）、モンモリロナイトや膨潤性雲母のような層状無機結晶体中

へ、各種有機化合物分子をインターカレートさせ、プラスチック中に均一分散させた複合体も多数提案されている（特開昭62-74957号公報、特開平2-173160号公報、特開平8-120071号公報、特開平8-134205号公報）。

【0003】これらの複合体は、いずれも層間架橋された層状無機結晶体の層間にモノマー分子をインターカレートしたのち、これを重合反応させて、層間にポリマーを形成させることにより製造されている。しかしながら、一般にポリマー形成に際しては、重合の進行に従って、生成物が親水性から疎水性に変化するため、重合初期では層状無機結晶体とポリマーとが比較的よい親和性を示し、均一な複合体を形成するが、重合後期になると生成したポリマーと層状無機結晶体とが親和性を欠くため、結果的に両者が均一に分散した複合体が得られない。

【0004】他方、層状ケイ酸塩とピラー形成用の第四アンモニウム化合物とを水中で混合し、加熱乾燥して得られる層間架橋された層状ケイ酸塩とポリアミドとを溶解混練して層状ケイ酸塩-ポリアミド複合体を形成させる方法も提案されているが、この方法においては、乾燥により得られる層間架橋された層状ケイ酸塩が粉末状であるため、混練中に凝集を生じ、ポリアミドと均一に混和せず、分散性のよい複合体が得られない上に、乾燥により層状ケイ酸塩の層間構造が変化し、ポリマーの種類によっては円滑なインターカレートが行われないという欠点がある。

【0005】そのほか、リン酸塩を層状ケイ酸塩の端面に吸着させ、モノマーと複合化させることも知られているが（特開平11-80586号公報）、リン酸を吸着させるという工程が増加するのみでなく、これによっても十分満足しうる程度に層状ケイ酸塩を均一に分散したポリマーを得ることはできなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、ポリマーの種類に関係なく、一様に適用することができ、しかも特殊な付加処理を必要とせずに簡単な操作で均一に層状無機結晶体が分散している層状無機結晶体-ポリマー複合体を製造しうる方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリマー中に、層状無機結晶体が均一に分散した層状無機結晶体-ポリマー複合体を簡単に形成させる方法について鋭意研究を重ねた結果、層状無機結晶体を膨潤、離解したときの懸濁液のまま凍結乾燥すれば、そのかさ高いナノ構造を保持したまま固形化され、このものは溶解ポリマーに対して良好な親和性を示すことを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明は、膨潤性層状無機結晶

体を、所望に応じ表面修飾剤の存在下で、水中で膨潤、離解させ、その離解した構造を保持したまま凍結乾燥し、次いで溶融したポリマーを含浸させることを特徴とする層状無機結晶体-ポリマー複合体の製造方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明方法においては、先ず膨潤性層状無機結晶体を水中で膨潤、離解させ、所望に応じて表面処理剤を加えて表面処理を施すことが必要である。この際用いられる膨潤性層状無機結晶体として、最も一般的なもの、膨潤性層状ケイ酸塩であり、これに属するものとしては、例えばパイロフィライト $\text{Si}_4\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{O}_{12}$ 、タルク $\text{Si}_4\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{O}_{10}$ 、モンモリロナイト $\text{A}_x\text{Si}_4\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、パイデライト $\text{A}_x\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、ヘクトライト $\text{A}_x\text{Si}_4\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x(\text{OH})_2\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、サボナイト $\text{A}_x\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ただしAはNa又はLi、xは1/3）のようなスメクタイト、フッ素四ケイ素雲母 $\text{NaSi}_4\text{Mg}_{2.5}\text{F}_2\text{O}_{10}$ 、テニオライト $\text{LiSi}_4\text{Mg}_2\text{LiF}_2\text{O}_{10}$ のような合成フッ素雲母、レクトライトのような混合層状ケイ酸塩を挙げることができる。これらは、商品名「ラボナイトXLG」（英国ラポート社製合成ヘクトライト類似物質）、商品名「スメクトンSA-1」（クニミネ工業社製サボナイト類似物質）、商品名「ベンケル」（豊順鉱業社製サボナイト類似物質）、商品名「ダイモナイト」（トビー工業社製合成膨潤性雲母）、商品名「ソマシフME-100」（コープケミカル社製合成膨潤性雲母）などとして市販されている。

【0010】本発明方法で用いる膨潤性層状ケイ酸塩としては、特にタルクとケイフ化ナトリウムの混合物を700～1200℃に加熱して得られる合成フッ素雲母が好適である。このような層状ケイ酸塩以外の膨潤性層状無機結晶体としては、ビルネシット（Birnessite）型層状マンガン酸化物[「ラングミュア（Langmuir）」、第16巻、第9号（2000）、第4154～4164ページ]、層状グラファイト酸化物[「カーボン（Carbon）」、第32巻、第3号、第469～475ページ]、層状チタン酸化物、ハイドロタルサイトなどがある。これらの膨潤性層状無機結晶体は、平均粒径0.1～50μmの範囲の粉末状で用いられる。また、このものは水に対して0.01～10質量%、好ましくは0.1～1質量%の濃度で分散される。

【0011】本発明方法においては、膨潤性層状無機結晶体の膨潤、離解に際して表面修飾剤を存在させ、膨潤性層状無機結晶体の表面で金属イオンと置換して表面改質を行なうのが好ましい。この表面修飾剤には、有機イオン生成物質と多核無機イオン生成物質とがある。この

有機イオン生成物質としては、第四級アンモニウムイオンを生成する第四級アンモニウム塩、例えばトリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などがあるが、特に少なくとも1個の長鎖アルキル基をもつ第四級アンモニウム塩、例えばセチルトリメチルアンモニウム塩、ジ n -デシルジメチルアンモニウム塩、テトラ n -デシルアンモニウム塩のようなかさ高のピラーを形成するものが好ましい。この有機イオン生成物質としては、また第四級ホスホニウムイオンを生成する第四級ホスホニウム塩、例えばテトラメチルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩、テトラプロピルホスホニウム塩のようなテトラアルキルホスホニウム塩やテトラフェニルホスホニウム塩のようなテトラアリアルホスホニウム塩を用いることができる。この第四級ホスホニウム塩においても、少なくとも1個の長鎖アルキル基をもつもの、例えばデシルトリメチルホスホニウム塩、ジオクチルジメチルホスホニウム塩やテトラフェニルホスホニウム塩などのかさ高なピラーを形成するものが好ましい。そのほかアルキルスルホン酸塩、アリアルスルホン酸塩、ポリ（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸と他の単量体との共重合体なども用いることができる。

【0012】他方、多核無機イオン生成物質としては、アルミナ架橋を形成する前駆体の多核水酸化アルミニウムイオン $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 生成物質、ジルコニア架橋を形成する前駆体の多核水酸化ジルコニウムイオン $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ 生成物質、酸化鉄架橋を形成する前駆体の三核酢酸鉄イオン $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ 生成物質などが知られているが、これらのいずれも用いることができる。

【0013】前記の膨潤性層状無機結晶体を表面修飾剤の存在下又は不存在下、水中で膨潤、離解する方法自体は公知である。そして、本発明方法においては、このような公知方法に従い、例えば膨潤性層状無機結晶体を水中に分散させ、この分散液中へ表面修飾剤を必要に応じ水混和性有機溶剤、例えばアルコール、アセトンなどに溶かして注加し、かきまぜながら2～10時間反応させ、膨潤、離解することによって膨潤性層状無機結晶体の分散液を調製することができる。この際の表面修飾剤は、膨潤性層状無機結晶体に対し、0.1～120meq/100g、好ましくは60～120meq/100gの範囲で用いられる。

【0014】この際の溶液中の表面修飾剤濃度は、膨潤性層状無機結晶体の陽イオン交換容量を基準として定め、凝集体を生じ、かさ高い架橋体が得られない場合には、無機電解質、例えば硝酸マグネシウム、塩化マグネシウムのようなマグネシウム塩や硝酸アルミニウム、塩化アルミニウムのようなアルミニウム塩を添加して調製した。

【0015】本発明方法においては、次いで、このようにして得た膨潤性層状無機結晶体の分散液をそのまま凍結乾燥する。この凍結乾燥は、上記の分散液を、例えば -30°C ないし -5°C に冷却して凍結させ、真空条件下、例えば $10\sim 100\text{Pa}$ の真空圧力下で約 $10\sim 30$ 時間乾燥処理する。この処理により層状無機結晶の多孔質体が得られる。この多孔質体は、離解した膨潤性層状無機結晶体の層状片が組み合わさって形成されたものであり、分散液を通常の方法で乾燥したのでは形成されない。

【0016】次に、このようにして得た凍結乾燥物に、溶解したポリマーを含浸させる。これは例えば凍結乾燥物にポリマーペレットを加え、十分に混合させながら、そのポリマーの融点以上に加熱し、ポリマーを融解させることによって行われる。この際用いられるポリマーとしては、例えばナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612のようなポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)のようなポリエステル、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリグリコール酸、ポリビニルアルコール、ポリウレタンのような生分解性ポリマーなどがある。そのほか、所望ならばポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなども用いることができる。この膨潤性層状無機結晶とポリマーとの使用割合は、質量に基づき $1:1000$ ないし $1:20$ 、好ましくは $1:50$ ないし $1:10$ の範囲で選ばれる。

【0017】本発明方法においては、使用されるポリマーの融点、溶解粘度などにより分散性が左右されるので、それぞれのポリマーに適合した表面修飾剤を選ぶのが好ましい。例えばポリマーとしてポリエステルを用いる場合には、表面修飾剤として、ホスホニウム塩、例えばテトラフェニルホスホニウム塩を用いるのが好ましい。このようにして、原料のポリマーに比べ、曲げ強さで $1.2\sim 1.5$ 倍、曲げ弾性率で $1.3\sim 1.8$ 倍程度大きい値をもつ層状無機結晶-ポリマー複合体が得られる。

【0018】

【実施例】次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0019】なお、各実施例においては、膨潤性層状無機結晶として平均粒径約 $6\mu\text{m}$ の膨潤性フッ素雲母(コープケミカル社製、商品名「ME-100」)を用いた。また、膨潤性フッ素雲母の水中での構造は、溶液型XRD装置(Philips X'Pert MPD)を用い、膨潤性フッ素雲母の懸濁液に、表面修飾剤の溶液を加え、混合溶液中の膨潤性フッ素雲母の構造を解析

しながら、最適凝集構造を求めた。

【0020】各物性は以下の方法により測定した。

(1) 曲げ強さ及び曲げ弾性率：テンシロン試験機(オリエンテック社製、商品名「RTC1250-A」)を用いて測定した。

(2) 分散性：XRD装置(Philips社製)、光学偏光顕微鏡(ニコン社製)及び透過型電子顕微鏡(日本電子社製)により評価した。

【0021】実施例1

膨潤性フッ素雲母 8g と水 92g とをミキサーに入れて 10 分間混合し、ゲル状懸濁液を調製した。次にこの懸濁液にテトラフェニルホスホニウムブロミドの 4 質量%水溶液を加え、膨潤性フッ素雲母の濃度を 4 質量%に調整した。このようにして調製した懸濁液 10g を試験管にとり、凍結乾燥機に設置し、 1 昼夜かけて凍結乾燥することにより多孔質乾燥体を得た。次いで、この中にポリエチレンテレフタレートのペレット 9.6g を加え、減圧下(20Pa)、 280°C まで加熱してポリエチレンテレフタレートを溶解し、約 60 分間この温度に保ったのち、放冷することにより、膨潤性フッ素雲母-ポリエチレンテレフタレート複合体を製造した。この複合体について、これをガラス板上に塗布し、XRDの測定を行ったところ、膨潤性フッ素雲母の積層体は認められなかった。また光学偏光顕微鏡により観察した結果、この膨潤性フッ素雲母とポリエチレンテレフタレートとは均一に分散していた。透過型電子顕微鏡観察から、一部数 10nm の構造体の形成も認められた。この複合体の曲げ強さは、 $10.8\text{kN}/\text{cm}^2$ であり、ポリエチレンテレフタレートの約 1.3 倍であった。また、曲げ弾性率は、 $520\text{kN}/\text{cm}^2$ であり、ポリエチレンテレフタレートの約 1.5 倍であった。

【0022】比較例1

未処理の膨潤性フッ素雲母 0.4g とポリエチレンテレフタレートのペレット 9.6g を混合し、減圧下(20Pa)、 280°C まで加熱してポリエチレンテレフタレートを溶解し、約 60 分間この温度に保ったまま攪拌し、放冷することにより、比較用複合体を製造した。この比較用複合体のXRD測定の結果、膨潤性フッ素雲母が積層し、分散していないことを示す、強い反射が確認された。曲げ強さは $9.1\text{kN}/\text{cm}^2$ であり、ポリエチレンテレフタレートの約 1.1 倍であった。また、曲げ弾性率は、 $350\text{kN}/\text{cm}^2$ であり、ポリエチレンテレフタレートとほぼ同じであった。

【0023】実施例2

実施例1と同様にして調製した膨潤性フッ素雲母の懸濁液にセチルトリメチルアンモニウムクロリドの 8.4 質量%水溶液を加え、膨潤性フッ素雲母の濃度を 6 質量%に調整した。次いでこの懸濁液 10g を実施例1と同様にして凍結乾燥したのち、ナイロン6ペレット 9.4g を加え、窒素雰囲気下、 260°C に加熱して溶解し、約

1時間この温度に保つことにより、膨潤性フッ素雲母-ナイロン6複合体を製造した。この複合体についてXRD、光学偏光顕微鏡によりその構造を観察したところ、良好な分散性を示した。この複合体の曲げ強さは13.3 kN/cm²であり、ナイロン6の1.5倍であった。

【0024】比較例2

未処理の膨潤性フッ素雲母0.6gとナイロン6ペレット9.4gを混合し、窒素雰囲気下、260℃まで加熱してナイロン6を熔融し、約60分間この温度に保ったまま攪拌し、放冷することにより、比較用複合体を製造した。この比較用複合体のXRD測定の結果、膨潤性フッ素雲母が積層し、分散していないことを示す、強い反射が確認された。この複合体の曲げ強さは、10.6 kN/cm²であり、ナイロン6の約1.2倍であった。

【0025】実施例3

実施例2におけるナイロン6ペレット9.4gの代りに、ポリ乳酸ペレット9.4gを用い、加熱温度を190℃にする以外は実施例2と同様にして膨潤性フッ素雲母-ポリ乳酸複合体を製造した。この複合体をXRDで測定した結果、顕著な反射は認められなかった。また、光学顕微鏡で観察した結果、凝集体の存在は認められず、均一に分散していることが分った。この複合体の曲げ強さは13.7 kN/cm²で、これはポリ乳酸の1.4倍であった。

【0026】

【発明の効果】本発明方法によると、膨潤性層状無機結晶体の層間に、各種ポリマーが均一にインターカレートされた分散性のよい膨潤性層状無機結晶体-ポリマー複合体を簡単な操作で得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C08L 101/16

識別記号

FI
C08L 101/16

(参考)

(72)発明者 立山 博
佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 独
立行政法人産業技術総合研究所九州センタ
ー内

(72)発明者 犬養 吉成
佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 独
立行政法人産業技術総合研究所九州センタ
ー内

Fターム(参考) 4J002 BE021 CF001 CK021 CL001
DA026 DE096 DE148 DE286
DJ006 EN137 FD206 FD207
FD208 GT00
4J200 AA06 BA09 BA14 BA18 BA20
BA25 BA29 BA35 EA11